

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

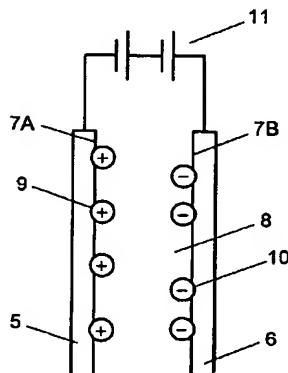
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/027159 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/038, 9/058 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/012735
- (22) 国際出願日: 2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-319382 2003 年 9 月 11 日 (11.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前嶋 宏行 (MAESHIMA, Hiroyuki). 石井 聖啓 (ISHII, Kiyohiro). 森分 博紀 (MORIWAKE, Hiroki).
- (74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層コンデンサの製造方法



(57) Abstract: A production method for an electric double-layer capacitor comprising the steps of, when synthesizing an electrolyte, assuming a model in which a solute is dissolved in a solvent, predicting a withstand voltage by simulation, selectively synthesizing an electrolyte only having a withstand voltage predicted to exceed a target value, and adjusting the surface areas of an anode and a cathode so as to effectively utilize the withstand voltage of this electrolyte, whereby it is possible to significantly reduce a developing time in an electrolyte development and efficiently develop a high-withstand-voltage electric double-layer capacitor.

(57) 要約: 本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、電解液の合成に際して、溶質を溶媒に溶解したモデルを想定し、シミュレーションによって耐電圧を予測し、耐電圧が目標値を超えると予測された電解液のみを選択的に合成し、この電解液の耐電圧を有効に活用するために正極と負極の表面積を調整するものであり、電解液開発における開発時間を大幅に短縮することが出来、かつ、耐電圧の高い電気二重層コンデンサを効率よく開発することができる。

明 細 書

電気二重層コンデンサの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、各種電子機器に用いられる電気二重層コンデンサの製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 電気二重層コンデンサにおいては、高い耐電圧が要求される。電解液を合成する従来の方法は、より高い耐電圧が得られるように、想定される数多くの溶質と溶媒を組み合わせ、電解液を合成するというものである。合成後に、合成した電解液の耐電圧を測定し、この電解液が目標とする耐電圧を満たすものであるか否かを評価していた。このような試行錯誤を繰り返して電解液を合成し、合成した電解液の耐電圧を有効に活用するために正極と負極の電極量を調整することにより、電気二重層コンデンサが製造されていた。
- [0003] 従来の技術において問題となるのは、電解液の開発に極めて長い時間を要してしまうということである。すなわち、(1)想定される数多くの溶質及び溶媒の中から、適当な溶質と溶媒を選択し、(2)選択した溶媒を溶質に溶解させて電解液を合成し、(3)合成した電解液の耐電圧を測定するというプロセスを何度も繰り返した後に、漸く目標とする電解液を入手できるというものであった。従って、目標とする電解液を完成するには極めて長い時間を要し、結果として、電気二重層コンデンサの開発が遅れるという原因になっていた。

発明の開示

- [0004] 本発明の電気二重層コンデンサ製造方法は、電解液、正極および負極とを備えるコンデンサの製造方法である。電解液の合成のステップは、(1)溶質を溶媒に溶解させたモデルを想定する、(2)溶質を構成するカチオンとアニオンが会合体を形成し、安定状態にあるときの前記会合体の第1エネルギーを算出して第1値を求める、(3)この会合体が還元されたとき及び酸化されたときの、第2、第3エネルギーを算出して第2値、第3値を求める、(4)第1値から第2値を減算して第4値を求めると共に、第3

値から第1値を減算して第5値を求める、(5)第5値から第4値を減算して第6値を求める、(6)この第6値が目標値よりも高い電解液を選択する、というものである。さらに、(7)この電解液中に正極、負極を浸漬した状態で、正極側および負極側それぞれにおける、正極側耐電圧と負極側耐電圧を測定する、(8)この正極側耐電圧と負極側耐電圧の測定値を加算した値を最大化し、前記電解液の第6値を有効に活用できるように、正極および負極の表面積を設定する、というステップを含む。本発明の電気二重層コンデンサの製造方法により、電解液の開発時間を短縮することが可能となり、耐電圧特性を最大限有効に活かすことができる。

図面の簡単な説明

- [0005] [図1]図1は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサの断面図である。
- [図2]図2は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサの斜視図である。
- [図3]図3は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサ要部の斜視図である。
- [図4]図4は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサ要部の拡大断面図である。
- [図5]図5は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサ要部のモデル化した図である。
- [図6]図6は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサ要部のモデル化した図である。
- [図7]図7は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサの製造方法のフローチャートである。
- [図8]図8は本発明の一実施形態に係る電気二重層コンデンサの電解液の模式図である。
- [図9]図9は本発明の他の実施形態に係る電気二重層コンデンサの電解液の模式図である。
- [図10]図10は本発明の他の実施形態に係る電気二重層コンデンサの製造方法のフローチャートである。
- [図11]図11は電気二重層コンデンサの正極と負極の電極体の模式図である。

[図12]図12は電気二重層コンデンサの正極と負極の静電容量の模式図である。

符号の説明

- [0006] 1 外装ケース
2 素子
3 封止ゴム
4 電解紙
5, 6 集電体金属
7A, 7B 活性炭
8 電解液
9 カチオン
10 アニオン
11 電源
101 負極
102 正極

発明を実施するための最良の形態

- [0007] 本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、電解液を合成する場合に、シミュレーションによって耐電圧が目標値を超えると予測された電解液のみを実際に合成する方法であって、電解液開発における試行錯誤の繰り返しを削減し、開発時間を大幅に短縮することが出来る。また、開発した電解液の耐電圧を最大限引き出すために正極と負極の表面積を調整することで、高耐電圧な電気二重層コンデンサの製造を極めて効率的に行うことが可能となる。
- [0008] すなわち、実際に想定される溶質と溶媒を無作為に選択し、溶質を溶媒中に溶解させて電解液を試行錯誤的に合成する従来の方法とは異なり、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、シミュレーションを活用する方法である。具体的には、(1)溶質を溶媒中に溶解させたモデルを想定する、(2)このモデルから耐電圧を算出する、(3)算出した値が目標値よりも高い場合のみ、実際にその溶質を溶媒中に溶解させて電解液を合成する、(4)合成した電解液中に正極と負極をそれぞれ浸漬した状態で、正極側および負極側それぞれにおける、正極側耐電圧と負極側耐電圧

を測定する(5)この正極側耐電圧と負極側耐電圧の測定値を加算した値を最大化し、電気二重層コンデンサの耐電圧を有効に活用できるように、正極および負極の表面積を設定する、という方法である。

[0009] 本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、無作為に溶質と溶媒とを組み合わせ、電解液を合成する従来の方法に較べると、極めて高い確率で、目標とする耐電圧を有すると予測できる電解液のみを合成することが出来る。さらに、正極および負極の表面積を設定することによって、合成した電解液の耐電圧を最大限有効に活用することが出来る。その結果、高耐電圧を有する電気二重層コンデンサの開発に必要な時間を大幅に短縮することができる。

[0010] 以下、本発明の実施形態を図1から図10に従って説明する。

[0011] (第1の実施形態)

図1〜4は電気二重層コンデンサの一例を示したものである。すなわち、電気二重層コンデンサは、外装ケース1内に素子2が封止ゴム3を用いて封入された構成である。図3と図4に示すように、素子2は、帯状の電解紙4の表裏面に帯状の集電体金属5, 6を合わせたものを渦巻き状に巻き付けたものであって、集電体金属5, 6の電解紙4側には活性炭7A, 7Bが設けられている。そして、集電体金属5, 6間には外装ケース1内に充填された電解液8が存在している。

[0012] 本実施形態においては、前記電解液8をシミュレーションによって選択し、その上で、電解液を実際に合成する。シミュレーションには分子軌道計算を用いることができる。プログラムコードはMOPAC93 (Fujitsu Co., Ltd.) やGAUSSIAN98 (Gaussian Inc.) などの利用が可能である。この手続きを図5以降の図面を用いて説明する。

[0013] 図5は、図4の電気二重層コンデンサをモデル化したものであり、集電体金属5, 6間に電解液8が存在することを想定している。図5の状態は集電体金属5, 6間に電圧が印加されていない状態であるので、電解液8内のカチオン9とアニオン10は分散された状態で存在している。

[0014] 図6は集電体金属5, 6間に電源11を接続した状態を示している。このように集電体金属5に電源11のマイナス極、集電体金属6に電源11のプラス極がそれぞれ接続されると、集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面には、カチオン9が活性

炭7A表面のマイナス電荷によって引き付けられた状態となる。一方、集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面には、アニオン10が活性炭7B表面のプラス電荷によって引き付けられた状態となる。

[0015] 以上説明したように、集電体金属5, 6間に電圧を印加すると、集電体金属5, 6の内側に設けられた活性炭7A, 7Bの表面には、マイナス電荷によってカチオン9が引き付けられ、プラス電荷によってアニオン10がそれぞれ引き付けられる結果、この電気二重層コンデンサにエネルギーが蓄積される。カチオン9と前記マイナス電荷との間に、ある一定値 V_E 以上の電位差が印加されると、集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面から電子が電解液8へと移動する。また、一定値 V_0 以上の電位差が印加されると、集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面に電解液8から電子が移動することになる。電気二重層コンデンサにおける耐電圧とは、前記 V_E と前記 V_0 を加算した V_w すなわち電位窓の大きさを意味する。

[0016] 電気二重層コンデンサの耐電圧は電解液8によって大きく左右される。従って、高い耐電圧を確保するためには、電解液8としてどんな化学種を選択するかについて検討しなければならない。第1の実施形態においては、図7に示す手続きに従って電解液8を開発した。

[0017] ステップ7aは、電解液を選択するステップである。電解液は図8に例示するように、カチオン9とアニオン10と溶媒12によって構成されているものとする。図8は、カチオン9がテトラエチルアンモニウム、アニオン10がテトラフルオロボレート、溶媒12がプロピレンカーボネートである場合を例示する。これらは、電解質の組合せの一例であり、他にも、多様な組合せが可能である。

[0018] ステップ7bは、カチオン9とアニオン10が溶媒12中に溶解させたモデルを想定するステップである。第1の実施形態においては、カチオン9とアニオン10が会合体を形成しているモデルを想定しており、かつ、この会合体が1つのカチオン9と1つのアニオン10からなる二量体を形成しているものとする。この溶質を溶媒中に溶解させたモデルは、一例として、溶媒を分極性連続体として近似してその連続体の内部に溶質を格納することによって想定することができるが、これに限定することはない。

[0019] ステップ7cは、カチオン9とアニオン10が会合体を形成して安定状態にある時の会

合体の第1エネルギーを、シミュレーションを用いて算出することにより第1値を求めるステップである。

- [0020] ステップ7dは、会合体が還元されたときの第2エネルギー及び酸化されたときの第3エネルギーを算出して、それぞれ第2値、第3値を求めるステップである。会合体が還元されたときとは、図6に示した集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面近くに存在する会合体に、前記活性炭7Aから電子が移動した状態を意味する。一方、会合体が酸化されたときとは、集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面近くに存在する会合体から、前記活性炭7Bに電子を移動した状態を意味する。会合体が還元または酸化され、集合体金属5, 6に貯えられたマイナス及びプラスの電荷が電解液8中に移動することによって、電気二重層コンデンサに貯えられたエネルギーが放出される。このとき、会合体を形成しているカチオン9とアニオン10はラジカルに近い状態となり、化学反応を起こしやすく、電解液8が破壊されやすい状態となる。
- [0021] ステップ7eは、第4値と第5値を求めるステップである。第1値から第2値を減算して求められる第4値は集電体金属5側で会合体が還元される際のエネルギーの利得を意味する。一方、第3値から第1値を減算して求められる第5値は集電体金属6側で会合体が酸化される際のエネルギーの損失を意味する。
- [0022] ステップ7fは、第6値を求めるステップである。第5値から第4値を減算して求められる第6値が予測される電位窓の大きさ V_w 、すなわち電気二重層コンデンサの耐電圧に相当する。
- [0023] ステップ7gは判定ステップである。すなわち、算出した第6値を目標値と比較し、目標値よりも高い値である場合に、選択したカチオン9とアニオン10と溶媒12からなる電解液が、耐電圧の高い電気二重層コンデンサを製造する場合に適切なものであると判定する。
- [0024] ステップ7hは、電解液を合成するステップである。ステップ7aからステップ7gによって特定された化学種を用いて、カチオン9とアニオン10を溶媒12中に溶解させて実際に電解液を合成する。
- [0025] ステップ7iは、活用ステップである。合成された電解液の耐電圧を測定し、シミュレ

ーションで予測された耐電圧が、実用上問題の無い誤差範囲で得られていることが確認できた場合、この電解液を電気二重層コンデンサの電解液として活用する。

[0026] 以上の方法で作製した電解液に、例えば活性炭で作製した正極と負極を浸漬し、電気二重層コンデンサを作製する。この電気二重層コンデンサの電極間に電圧を印加する場合には、正極側と負極側にかかる電圧がそれぞれ酸化電位 V_0 と還元電位 V_R を上回らないように制御する必要がある。それによって、電解液の酸化還元を防ぎ、電気二重層コンデンサの特性劣化を抑制することが出来る。この条件の下で、電極間に印加できる電圧を最大化するために、正極電圧が V_0 のとき負極電圧が V_R となり、電極間電圧が $V_0 + V_R$ になるように、正極と負極の表面積を調整する。以下、その調整方法の一例を示す。

[0027] 電極に活性炭を用いる場合を考える。負極と正極の表面積はそれぞれの活性炭量に比例する。ここで、図11に示すように、負極101の活性炭量を S_1 、正極102の活性炭量を S_2 とし、図12に示すように、負極101の静電容量を C_1 、正極102の静電容量を C_2 と表す。これら静電容量は活性炭量に比例するだけでなく、電荷蓄積を担う電解液イオンの種類にも依存する。いま、カチオン固有の変数 α_1 とアニオンの固有の変数 α_2 を導入し、 $C_1 = \alpha_1 S_1$ 、 $C_2 = \alpha_2 S_2$ と表すものとする。電極間に電圧を印加したとき、負極101に V_1 、正極102に V_2 の電圧がかかり、負極101と正極102に蓄積される電荷を共に Q であるとする、 $Q = C_1 V_1$ 、 $Q = C_2 V_2$ であるから、 $V_2 / V_1 = C_1 / C_2 = (\alpha_1 S_1) / (\alpha_2 S_2)$ となる。一般に、以下の関係が成立する。

$$V_1 + V_2 \leq V_0 + V_R$$

上記関係式で、 $(V_1 + V_2)$ 値と $(V_0 + V_R)$ 値が等しい時に、電気二重層コンデンサの特性劣化を抑制できる最大電圧を印加したことになる。この時には、 $V_1 = V_0$ 、 $V_2 = V_R$ であることから、 r は次のように表される。

$$r \equiv V_R / V_0 = (\alpha_1 S_1) / (\alpha_2 S_2)$$

正極と負極の活性炭の総量を一定とし、 $S_0 = S_1 + S_2$ とし、 $A = \alpha_1 / \alpha_2$ とすると、 S_1 および S_2 はそれぞれ以下のように表される。

$$S_1 = r / (A + r) S_0$$

$$S_2 = A / (A + r) S_0$$

A値は、予め負極101と正極102の電極表面積、すなわち電極量が分かっている電気二重層コンデンサの電極間に電圧を印加したとき、負極101と正極102にかかる電圧を測定することによって算出することができる。

[0028] 以上の方法で、ある電解液と活性炭電極を組み合わせた電気二重層コンデンサに対し、この電気二重層コンデンサの耐電圧を最大化するように、電極表面積の調整を行うことができる。電極表面積は、活性炭、導電補助剤およびバインダからなる電極体の密度、厚みまたは縦横の長さの何れかを変化させることによって調整することができる。また、活性炭の種類の違い、すなわち活性炭を作る炭素材料の種類や賦活方法の違いによって、活性炭の単位重量当たりの利用可能な表面積が異なる。従って、種類の異なる活性炭を負極と正極に用いることによって、電極表面積を調整することができる。また、二種類以上の異なる活性炭を混合し、正極と負極でその種類と量を変えることによって電極表面積を調整することができる。さらに、活性炭以外にも、種々の多孔質材料を用いて電極を形成し、電極表面積を調整することも可能である。

[0029] 以上のように、実施の形態1を用いて説明した本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、電解液8の開発に際して、従来のように数多くの試行錯誤を繰り返す必要が無いという有利な効果を有する。すなわち、耐電圧の高いことが予測される電解液を前もってシミュレーションで選択し、そしてその選択された数少ない電解液を実際に合成するというものである。このような手続きをとることによって、電解液8の開発時間を大幅に短縮することができる。また、前述のようにカチオン9とアニオン10を溶媒12中に溶解させたモデルを想定することによって、電解液の耐電圧を高い精度で予測できる。さらに、これらの電解液の耐電圧を最大限引き出すために、電極表面積の調整を行うステップを有することにより、高耐電圧の電気二重層コンデンサの製造を効率的に行うことが出来る。

[0030] (第2の実施形態)

図10を用いて、電気二重層コンデンサの製造方法に関する他の実施の形態を説明する。

[0031] ステップ10aは、電解液を選択するステップである。電解液は図9に例示すように、

カチオン9とアニオン10と溶媒12によって構成されているものとする。図9は、カチオン9がテトラエチルアンモニウム、アニオン10がテトラフルオロボレート、溶媒12がプロピレンカーボネートである場合を例示しているが、これらは一例であり、選択した電解液によって異なってもよい。

[0032] ステップ10bは、カチオン9とアニオン10を溶媒12中に溶解させたモデルを想定するステップである。第2の実施形態においては、カチオン9とアニオン10が形成する複数の異なる会合体として、1つのカチオン9と1つのアニオン10からなる二量体Aと、1つのカチオン9と2つのアニオン10からなる三量体Bと、2つのカチオン9と1つのアニオン10からなる三量体Cを想定すると共に、会合体を形成していない単独のカチオン9であるカチオンDと、会合体を形成していない単独のアニオン10であるアニオンEを想定する。ここで、カチオン9とアニオン10の会合体として、二量体A、三量体B及び三量体C以外にも、存在する可能性のある任意の会合体のモデルを想定しても良い。また逆に、二量体A、三量体B、三量体C、カチオンD及びアニオンEの中に、存在する可能性が無いものがある場合にはそのモデルを除外しても良い。溶質を溶媒中に溶解させたモデルとして、一例として、溶媒を分極性連続体と近似して、その連続体の内部に溶質を格納することを想定しているが、同モデルに限定される訳ではない。

[0033] ステップ10cAは、二量体Aが安定状態にあるときこの二量体Aの第1Aエネルギーをシミュレーションにより算出して第1A値を求めるステップである。

[0034] ステップ10dAは、第2A値、第3A値を求めるステップである。二量体Aが還元されたときの第2Aエネルギー及び酸化されたときの第3Aエネルギーを算出してそれぞれ第2A値、第3A値を求める。この二量体Aが還元されたときとは、図6に示した集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面近くに存在する二量体Aに、前記活性炭7Aから電子を移動した状態を意味する。一方、この二量体Aが酸化されたときとは、図6に示した集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面近くに存在する二量体Aから前記活性炭7Bに電子が移動した状態を意味する。

[0035] ステップ10eAは、第4A値と第5A値を求めるステップである。第1A値から第2A値を減算して求められる第4A値は集電体金属5側で二量体Aが還元される際のエネ

ルギーの利得を意味する。一方、第3A値から第1A値を減算して求められる第5A値は集電体金属6側で二量体Aが酸化される際のエネルギーの損失を意味する。

[0036] ステップ10cBは、三量体Bが安定状態にあるとき、この三量体Bの第1Bエネルギーをシミュレーションにより算出して第1B値を求めるステップである。

[0037] ステップ10dBは、第2B値、第3B値を求めるステップである。三量体Bが還元されたときの第2Bエネルギー及び、酸化されたときの第3Bエネルギーを算出して第2B値、第3B値を求める。この三量体Bが還元されたときとは、図6に示した集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面近くに存在する三量体Bに、活性炭7Aから電子が移動した状態を意味する。また、この三量体Bが酸化されたときとは、図6に示した集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面近くに存在する三量体Bから前記活性炭に電子を移動した状態を意味する。

[0038] ステップ10eBは、第4B値と第5B値を求めるステップである。第1B値から第2B値を減算して求められる第4B値を求める第4B値は、集電体金属5側で三量体Bが還元される際のエネルギーの利得を意味する。一方、第3B値から第1B値を減算して求められる第5B値は、集電体金属6側で三量体Bが酸化される際のエネルギーの損失を意味する。

[0039] ステップ10cCは、三量体Bが安定状態にあるときのこの三量体Cの第1Cエネルギーをシミュレーションにより算出して第1C値を求めるステップである。

[0040] ステップ10dCは、第2C値、第3C値を求めるステップである。三量体Cが還元されたときの第2Cエネルギー及び、酸化されたときの第3Cエネルギーを算出して、それぞれ第2C値、第3C値を求める。この三量体Cが還元されたときとは、図6に示した集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面近くに存在する三量体Cに、活性炭7Aから電子が移動した状態を意味する。また、この三量体Cが酸化されたときとは、図6に示した集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面近くに存在する三量体Cから前記活性炭7Bに電子が移動した状態を意味する。

[0041] ステップ10eCは、第4C値と第5C値を求めるステップである。第1C値から第2C値を減算して求められる第4C値は、集電体金属側で三量体Cが還元される際のエネルギーの利得を意味する。第3C値から第1C値を減算して求められる第5C値は、集

電体金属6側で三量体Cが酸化される際のエネルギーの損失を意味する。

- [0042] ステップ10cDは、カチオンDが安定状態にあるときのこのカチオンDの第1Dエネルギーをシミュレーションにより算出して第1D値を求めるステップである。
- [0043] ステップ10dDは、第2D値、第3D値を求めるステップである。カチオンDが還元されたときの第2Dエネルギー及び、酸化されたときの第3Dエネルギーを算出して、それぞれ第2D値、第3D値を求める。このカチオンDが還元されたときとは、図6に示した集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面近くに存在するカチオンDに、前記活性炭7Aから電子が移動した状態を意味する。また、またこのカチオンDが酸化されたときとは、図6に示した集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面近くに存在するカチオンDから前記活性炭7Bに電子が移動した状態を意味する。
- [0044] ステップ10eDは、第4D値と第5D値を求めるステップである。第1D値から第2D値を減算して求められる第4D値は、集電体金属5側でカチオンDが還元される際のエネルギーの利得を意味する。第3D値から第1D値を減算して求められる第5D値は、集電体金属6側でカチオンDが酸化される際のエネルギーの損失を意味する。
- [0045] ステップ10cEは、アニオンEが安定状態にあるときのこのアニオンEの第1Eエネルギーをシミュレーションにより算出して第1E値を求めるステップである。
- [0046] ステップ10dEは、第2E値、第3E値を求めるステップである。アニオンEが還元されたときの第2Eエネルギー及び、酸化されたときの第3Eエネルギーを算出してそれぞれ第2E値、第3E値を求める。すなわち、第2Eエネルギーを第2E値とし、第3Eエネルギーを第3E値とする。このアニオンEが還元されたときとは、図6に示した集電体金属5の内側に設けられた活性炭7Aの表面近くに存在するアニオンEに、前記活性炭7Aから電子が移動した状態を意味する。また、このアニオンEが酸化されたときとは、図6に示した集電体金属6の内側に設けられた活性炭7Bの表面近くに存在するアニオンEから前記活性炭7Bに電子が移動した状態を意味する。
- [0047] ステップ10eEは第4E値と第5E値を求めるステップである。第1E値から第2E値を減算して求められる第4E値は集電体金属5側でアニオンEが還元される際のエネルギーの利得を意味する。第3E値から第1E値を減算して求められる第5E値は、集電体金属6側でアニオンEが酸化される際のエネルギーの損失を意味する。

- [0048] ステップ10fは、第6値を求めるステップである。第4A値、第4B値、第4C値、第4D値及び第4E値から最大の値を選択して第4値とし、第5A値、第5B値、第5C値、第5D値及び第5E値から最小の値を選択して第5値とする。選択された第5値から第4値を減算して第6値が求められる。この第6値が予測される電位窓の大きさ V_w すなわち電気二重層コンデンサの耐電圧に相当する。つまり、電解液の中には、会合体、単独のカチオンおよび単独のアニオンなどの物質が混在すると想定しているが、これらの物質中で、最も還元または酸化されやすい物質によって電解液の耐電圧が決定されることになる。
- [0049] 以上の手続きにおいて、プラス電荷をもつ三量体CやカチオンDなどが、還元される際のエネルギーの利得が十分大きく、第4C値や第4D値などが十分小さくなると考えられる場合には、これら第4C値や第4D値などを求める必要はなく、ステップ10fにおいて第4値を決定する際にも考慮しなくても良い。また、マイナス電荷をもつ三量体BやアニオンEなどが、酸化される際のエネルギーの損失が十分大きく、第5B値や第5E値などが十分大きくなると考えられる場合には、これら第5B値や第5E値などを求める必要はなく、ステップ10fにおいて第5値を決定する際にも考慮しなくても良い。
- [0050] ステップ10gは、判定ステップである。すなわち、算出した第6値を目標値と比較し、目標値よりも高い値である場合に、選択したカチオン9とアニオン10と溶媒12からなる電解液が、耐電圧の高い電気二重層コンデンサを製造する場合に適切なものであると判定する。
- [0051] ステップ10hは、電解液を合成するステップである。ステップ10aからステップ10gによって特定された化学種を用いて、カチオン9とアニオン10を溶媒12中に溶解させて実際に電解液を合成する。
- [0052] ステップ10iは、活用ステップである。合成された電解液の耐電圧を測定し、シミュレーションで予測された耐電圧が、実用上問題の無い誤差範囲で得られていることが確認できた場合、この電解液を電気二重層コンデンサの電解液として活用する。
- [0053] 以上の方法で作製した電解液に、例えば活性炭で作製した正極と負極を浸漬し、電気二重層コンデンサを作製する。この電気二重層コンデンサの電極間に電圧を印加する場合には、正極側と負極側にかかる電圧がそれぞれ酸化電位 V_o と還元電位

V_R を上回らないように制御する必要が有る。それによって、電解液の酸化還元を防ぎ、電気二重層コンデンサの特性劣化を抑制することが出来る。この条件の下で、電極間に印加できる電圧を最大化するために、正極電圧が V_0 のとき負極電圧が V_R となり、電極間電圧が $V_0 + V_R$ になるように、正極と負極の表面積を調整する。以下、その調整方法の一例を示す。

- [0054] 電極に活性炭を用いる場合を考える。負極と正極の表面積はそれぞれの活性炭量に比例する。ここで、図11に示すように、負極の活性炭量を S_1 、正極の活性炭量を S_2 とし、図12に示すように、負極の静電容量を C_1 、正極の静電容量を C_2 と表す。これら静電容量は活性炭量に比例するだけでなく、電荷蓄積を担う電解液イオンの種類にも依存する。いま、カチオン固有の変数 α_1 とアニオンの固有の変数 α_2 を導入し、 $C_1 = \alpha_1 S_1$ 、 $C_2 = \alpha_2 S_2$ と表すものとする。電極間に電圧を印加したとき、負極に V_1 、正極に V_2 の電圧がかかり、負極と正極に蓄積される電荷を共に Q であるとする、 $Q = C_1 V_1$ 、 $Q = C_2 V_2$ であるから、 $V_2 / V_1 = C_1 / C_2 = (\alpha_1 S_1) / (\alpha_2 S_2)$ となる。一般に、以下の関係が成立する。

$$V_1 + V_2 \leq V_0 + V_R$$

上記関係式で、 $(V_1 + V_2)$ 値と $(V_0 + V_R)$ 値が等しい時に、電気二重層コンデンサの特性劣化を抑制できる最大電圧を印加したことになる。この時には、 $V_1 = V_0$ 、 $V_2 = V_R$ であることから r は次のように表される。

$$r \equiv V_R / V_0 = (\alpha_1 S_1) / (\alpha_2 S_2)$$

正極と負極の活性炭の総量を一定とし、 $S_0 = S_1 + S_2$ とし、 $A = \alpha_1 / \alpha_2$ とすると、 S_1 および S_2 はそれぞれ以下のように表される。

$$S_1 = r / (A + r) S_0$$

$$S_2 = A / (A + r) S_0$$

A 値は、予め負極と正極の電極表面積、すなわち電極量が分かっている電気二重層コンデンサの電極間に電圧を印加したとき、負極と正極にかかる電圧を測定することによって特定することができる。

- [0055] 以上の方法で、ある電解液と活性炭電極を組み合わせた電気二重層コンデンサに対し、この電気二重層コンデンサの耐電圧を最大化するように、電極表面積の調整

を行うことができる。電極表面積の調整方法は実施の形態1と同様であるので説明は省略する。

[0056] 以上のように、実施の形態2を用いて説明した本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、電解液8の開発に際して、従来のように数多くの試行錯誤を繰り返す必要が無いという有利な効果を有する。シミュレーションを用いて、高い耐電圧が予測される電解液を選択し、選択された電解液のみを実際に合成することによって、電解液8の開発時間を大幅に短縮できる。また、前述のようにカチオン9とアニオン10を溶媒12中に溶解させたモデルを想定することによって、電解液の耐電圧を高い精度で予測することができる。さらに、これらの電解液の耐電圧を最大限引き出すために、電極表面積の調整を行うことによって、高耐電圧の電気二重層コンデンサの製造を効率的に行うことが可能となる。

[0057] 本実施の形態1および2において、第1値ー第3値等を算出するために用いた第1ー第3エネルギー等は、会合体のトータルエネルギーを表している。本実施の形態では、会合体のトータルエネルギーは、電子の運動エネルギー、電子のポテンシャルエネルギーおよび原子核のポテンシャルエネルギーを含む。さらに、原子核の運動エネルギー等を含めて計算しても良い。また、第4値および第5値は、トータルエネルギーの差分を表すものである。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明にかかわる電気二重層コンデンサの製造方法は、電気二重層コンデンサに必要な電解液の開発期間を短縮することが出来る方法であり、かつ電解液の耐電圧特性を最大限に引き出すことが出来る方法である。

請求の範囲

- [1] 電解液、正極および負極を備える電気二重層コンデンサの製造方法であって、
シミュレーションを用いて前記電解液を選択する第一プロセスと、
前記正極および前記負極の表面積を設定する第二プロセスを有し、
前記第一プロセスは、前記電解質を構成するカチオン、アニオンおよび溶媒を選択する第1ステップと、
前記カチオンと前記アニオンからなる会合体の安定状態のエネルギーを算出して第1値を求める第2ステップと、
前記会合体が還元されたときのエネルギーを算出して第2値を求め、かつ、前記会合体が酸化されたときのエネルギーを算出して第3値を求める第3ステップと、
前記第1値から前記第2値を減算して第4値を求め、かつ、前記第3値から前記第1値を減算して第5値を求める第4ステップと、
前記第5値から前記第4値を減算して第6値を求める第5ステップと、
前記第6値が所定の目標値を超えているか否かを判定する第6ステップと、
を有するプロセスであり、
前記第二プロセスは、選択した前記電解質の前記第6値に基づき、前記正極および前記負極の表面積を設定するプロセスであることを特徴とする製造方法。
- [2] 前記会合体が前記カチオンと前記アニオンからなる二量体であることを特徴とする請求項1記載の電気二重層コンデンサの製造方法。
- [3] 前記第2ステップが、前記カチオン単独、前記アニオン単独および前記会合体毎に、安定状態のエネルギーを算出して前記第1値を求めるステップであり、
前記第3ステップが、前記カチオン単独、前記アニオン単独および前記会合体毎に前記第2値および前記第3値を求めるステップであり、
前記第4ステップが、前記カチオン単独、前記アニオン単独および前記会合体毎に前記第4値と前記第5値を求めるステップであり、
前記第5ステップが、前記第5値のうちの最大の第5から、前記第4値のうちの最小の第4値を減算して前記第6値を求めるステップである
ことを特徴とする請求項1記載の電気二重層コンデンサの製造方法。

- [4] 前記会合体が、前記カチオンと前記アニオンからなる二量体および三量体から選ばれる少なくとも一を含むことを特徴とする請求項3記載の製造方法。
- [5] 前記三量体が、1分子の前記カチオンと2分子の前記アニオンとからなる三量体、または2分子の前記カチオンと1分子の前記アニオンとからなる三量体であることを特徴とする請求項4記載の製造方法。
- [6] 前記正極および前記負極が、ヤシ殻系またはフェノール樹脂系の活性炭を用いて形成されることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [7] 前記正極および前記負極が、原材料と賦活方法の少なくとも一方が異なる活性炭を用いて形成されることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [8] 前記第二プロセスが、前記正極と前記負極が異なる表面積を有するように設定するプロセスであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [9] 前記正極および前記負極が二種類以上の異なる活性炭の混合物を用いて形成され、
前記第二プロセスが、前記正極と前記負極とを、それぞれ前記活性炭の種類または配合比率の異なる混合物を用いて形成することにより、前記表面積を設定するプロセスであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [10] 前記正極および前記負極の少なくとも一方が多孔質導電材料からなることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [11] 前記電気二重層コンデンサが活性炭、導電補助剤およびバインダからなる電極体を有し、
前記第二プロセスが、前記電極体の密度、縦横の長さおよび厚みから選ばれる少なくとも一の値を調整することにより正極および負極の表面積を設定するプロセスであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。
- [12] 活性炭を用いて形成される正極および負極並びに電解液を備える電気二重層コンデンサの製造方法であって、
溶質を溶媒に溶解させたモデルにおいて、前記溶質を構成するカチオンとアニオンとからなる複数の異なる会合体の形成と、前記会合体を形成しない単独のカチオンおよび単独のアニオンの形成を想定するステップと、

前記複数の異なる会合体と前記単独のカチオンおよび前記単独のアニオン毎に、安定状態におけるエネルギーを算出して複数の第1値を求めるステップと、

前記複数の異なる会合体と前記単独のカチオンおよび前記単独のアニオンのそれぞれについて、還元エネルギー及び酸化エネルギーを算出して複数の第2値、第3値を求めるステップと、

前記複数の異なる会合体と前記単独のカチオンおよび前記単独のアニオン毎に第1値から第2値を減算して複数の第4値を求めると共に、それぞれの第3値から第1値を減算して複数の第5値を求めるステップと、

前記複数の異なる会合体と前記単独のカチオン及び前記単独のアニオンについて求められた前記第4値の中から最大の第4値を選択し、かつ、求められた第5値の中から最小の第5値を選択し、さらに前記最小の第5値から前記最大の第4値を減算して第6値を求めるステップと、

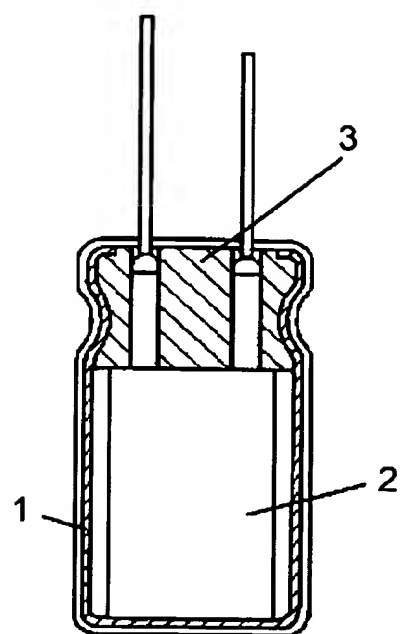
前記第6値が目標値よりも高い電解液を選択するステップと、

選択された前記電解液中に前記正極と負極を浸漬した状態で、正極側耐電圧と負極側耐電圧をそれぞれ測定するステップと、

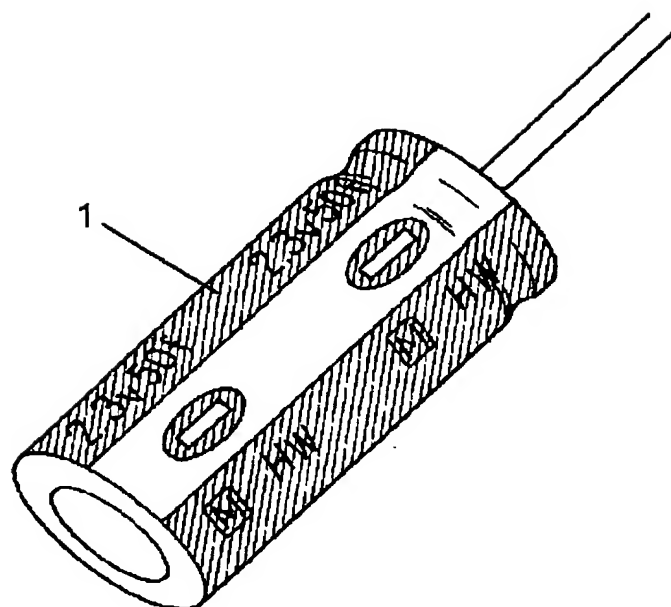
前記正極側耐電圧と前記負極側耐電圧を加算した値を最大化するように、

前記第6値に基づいて前記正極および前記負極の表面積を設定するステップとを有する製造方法。

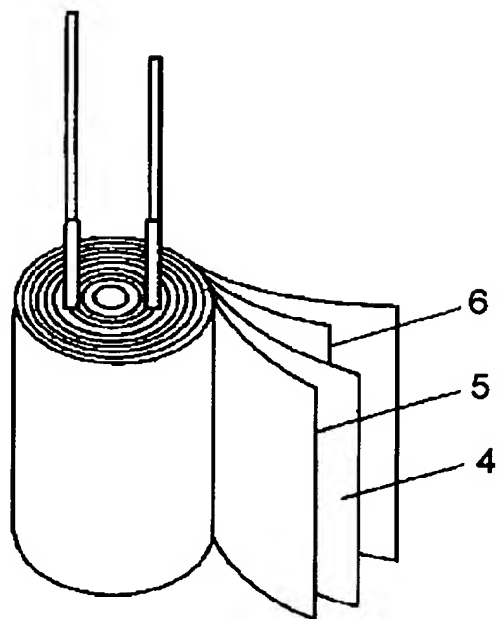
[図1]



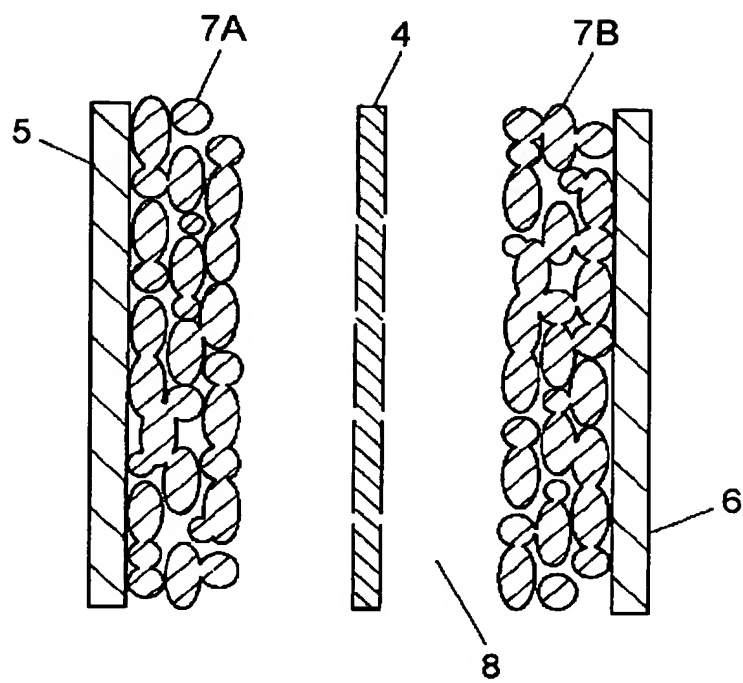
[図2]



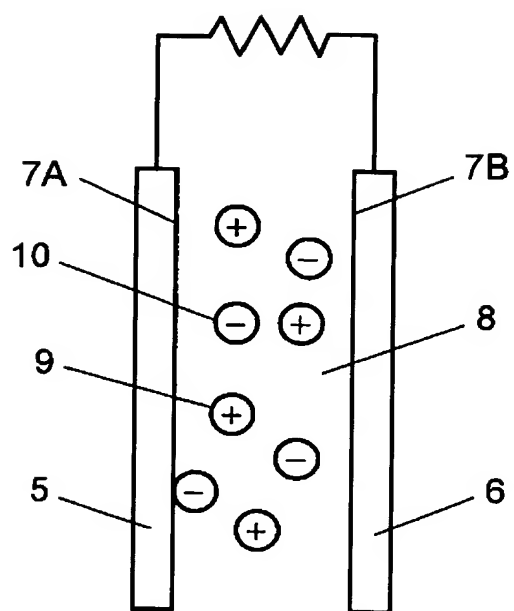
[図3]



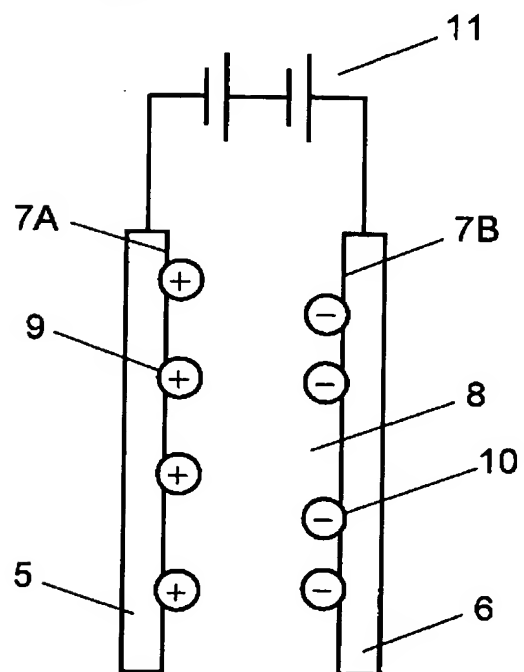
[図4]



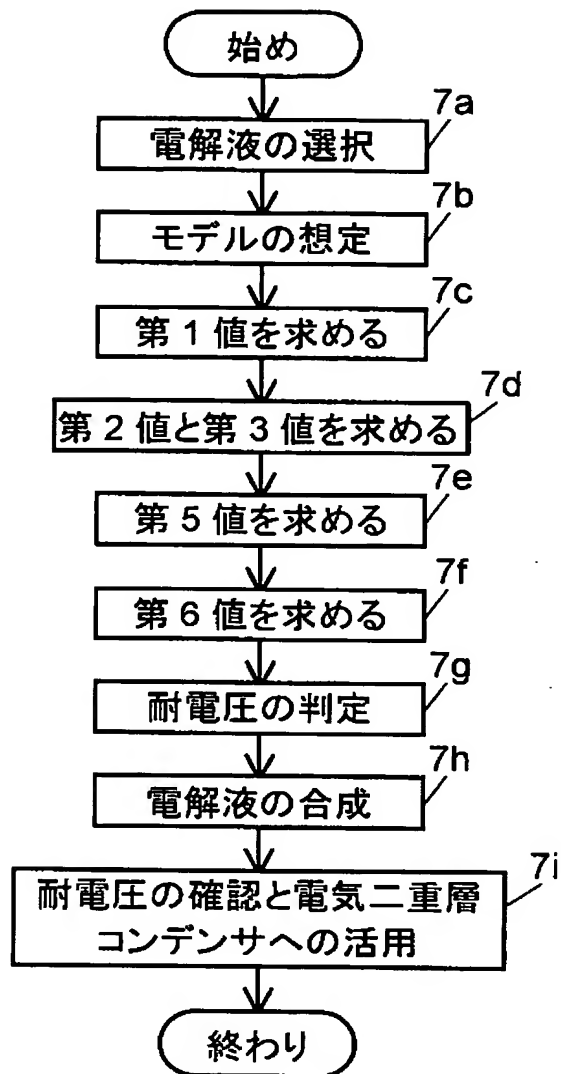
[図5]



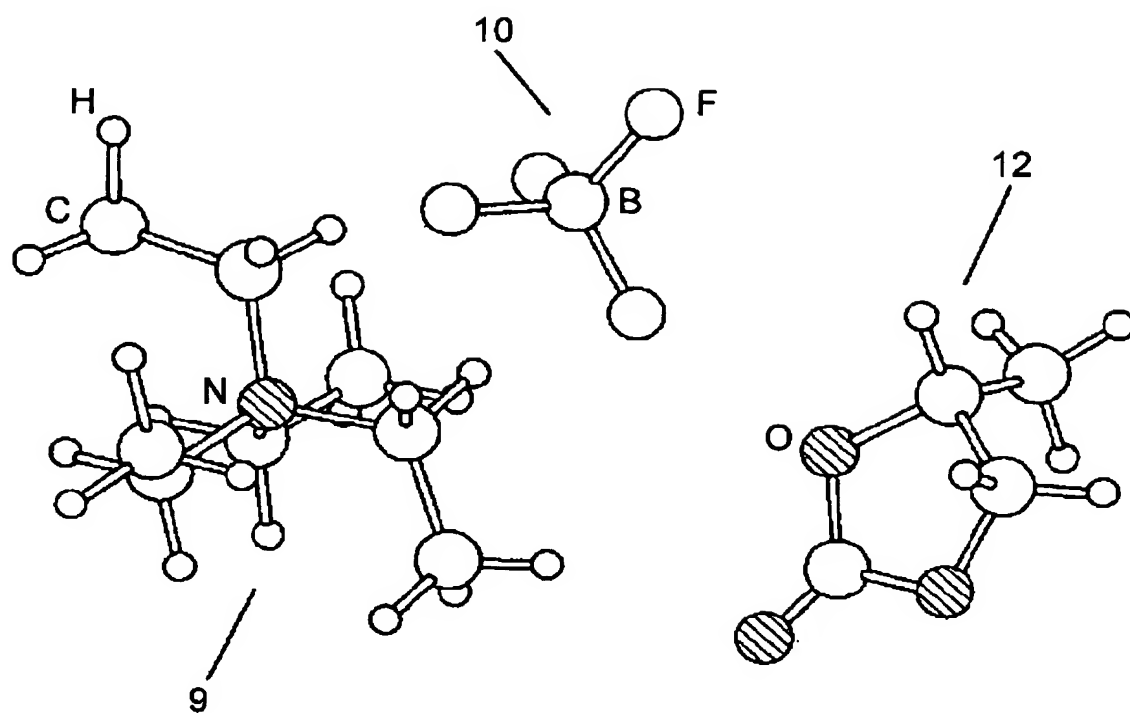
[図6]



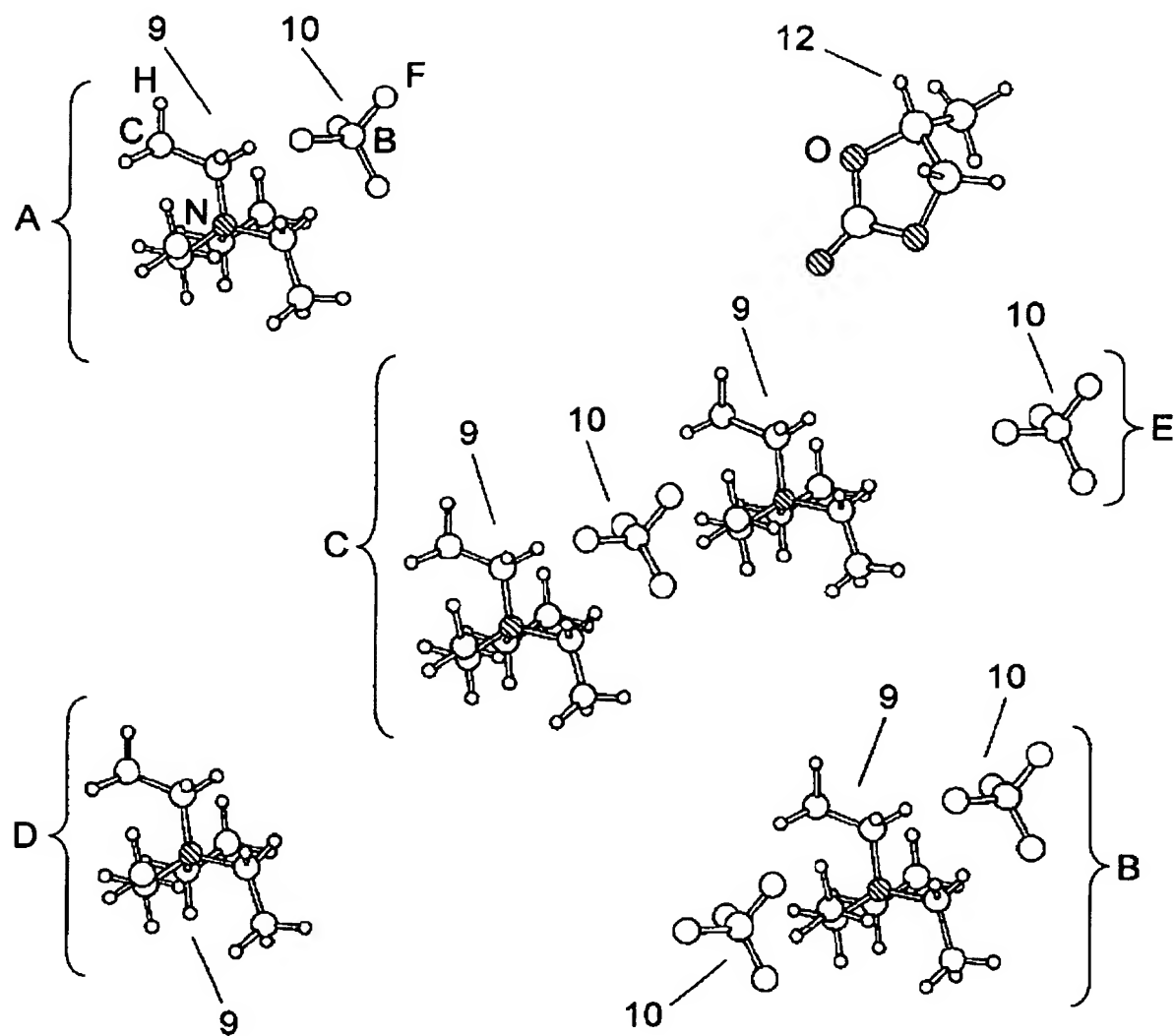
[図7]



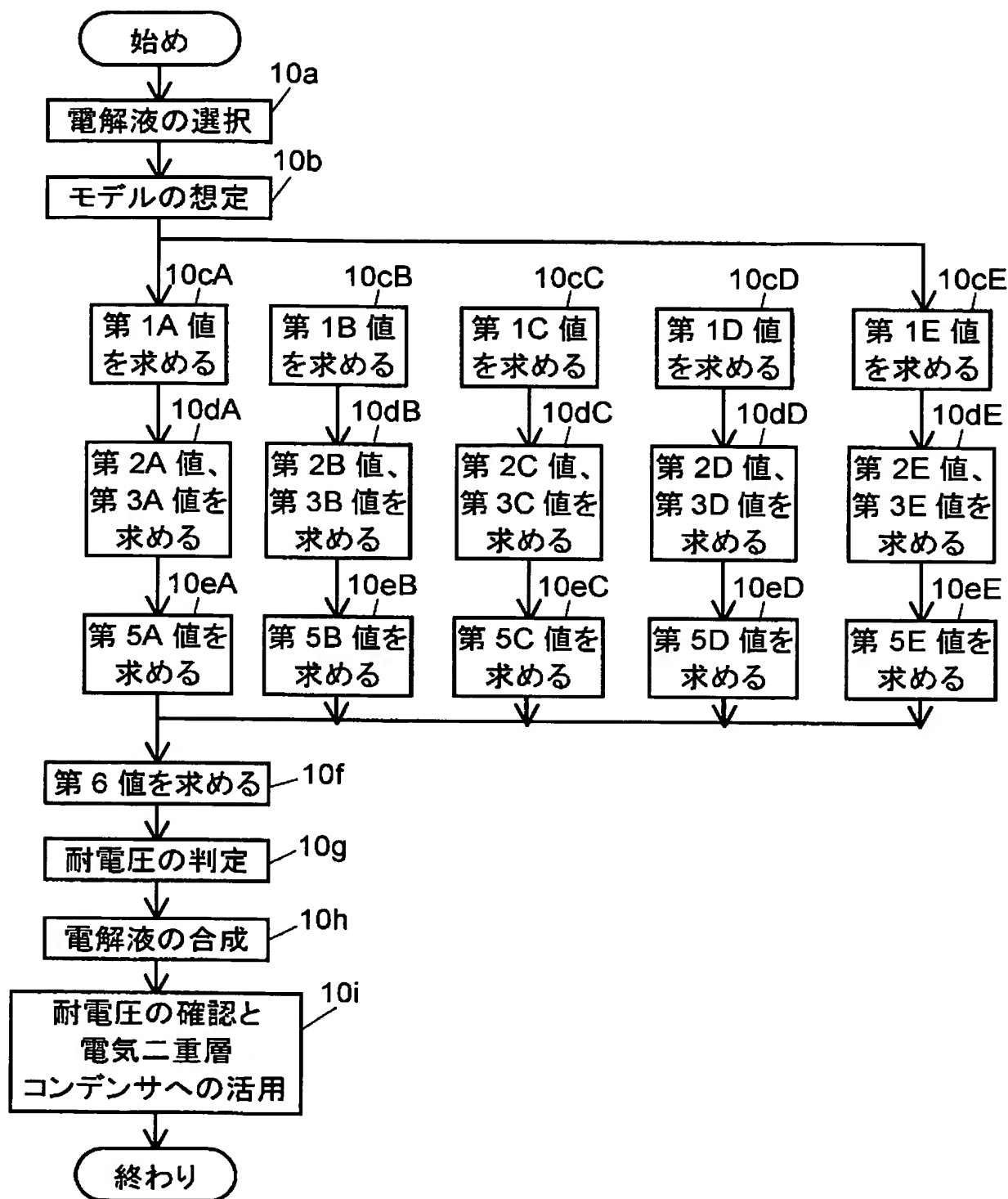
[図8]



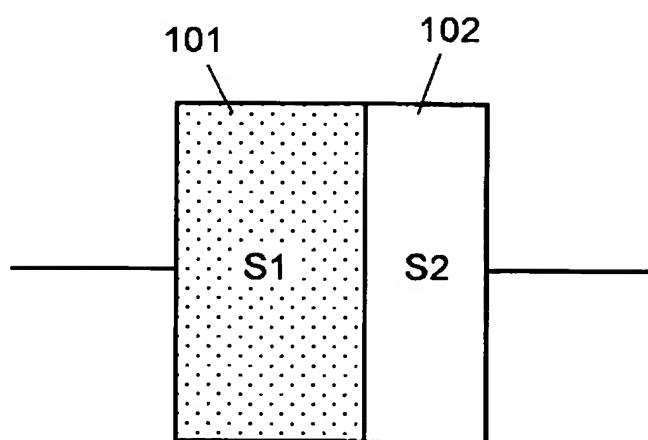
[図9]



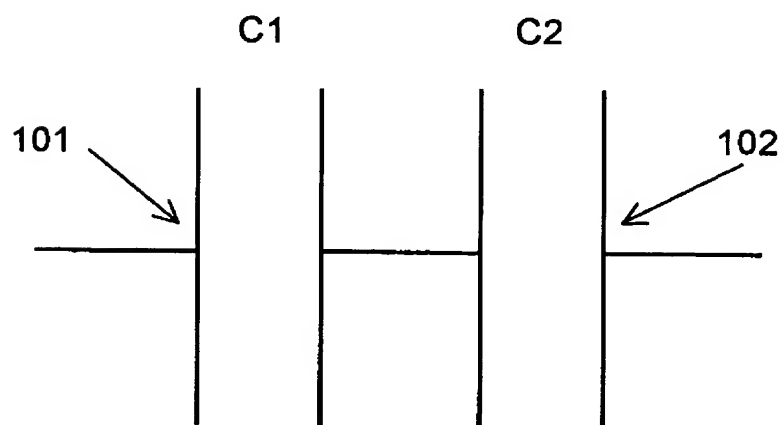
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/038, H01G9/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/038, H01G9/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 09-050944 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 February, 1997 (18.02.97), Par. Nos. [0003] to [0004], [0019], [0026] (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 11-340101 A (Tokin Corp.), 10 December, 1999 (10.12.99), Par. Nos. [0018] to [0028] (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2001-517205 A (Covalent Associates, Inc.), 02 October, 2001 (02.10.01), Page 19, lines 2 to 14; page 22, lines 8 to 14 & WO 97/02252 A1 | 1-12 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2004 (19.11.04)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2000-150320 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 30 May, 2000 (30.05.00), Claims; Par. Nos. [0013] to [0016] (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2001-015158 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Claims; Par. Nos. [0040] to [0046] & EP 1215745 A1 | 1-12 |
| A | JP 11-354104 A (Denso Corp.), 24 December, 1999 (24.12.99), Par. Nos. [0025] to [0026] (Family: none) | 1-12 |
| P,Y | JP 2004-071814 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Full text; all drawings & WO 2004/013878 A1 & EP 1445781 A1 | 1-12 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/038, H01G9/058

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/038, H01G9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | J P 09-050944 A (日本ゼオン株式会社) 1997. 02. 18, 第[0003]-[0004]; [0019], [0026]段落(ファミリーなし) | 1-12 |
| A | J P 11-340101 A (株式会社トーキン) 1999. 12. 10, 第[0018]-[0028]段落(ファミリーなし) | 1-12 |
| A | J P 2001-517205 A (コバレント アソシエーツ イン コーポレイテッド) 2001. 10. 02, 第19頁2-14行, 第22頁8-14行 & WO 97/02252 A1 | 1-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

5 R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 2000-150320 A (呉羽化学工業株式会社) 2000. 05. 30, 特許請求の範囲, 第[0013]-[0016]段落(ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2001-015158 A (松下電器産業株式会社) 2001. 01. 19, 特許請求の範囲, 第[0040]-[0046]段落 & EP 1 215 745 A1 | 1-12 |
| A | JP 11-354104 A (株式会社デンソー) 1999. 12. 24, 第[0025]-[0026]段落(ファミリーなし) | 1-12 |
| PY | JP 2004-071814 A (松下電器産業株式会社) 2004. 03. 04, 全文, 全図 & WO 2004/013878 A1 & EP 1 445 781 A1 | 1-12 |